

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-84405  
(P2000-84405A)

(43) 公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>     | 識別記号 | F I           | テマコード*(参考) |
|-------------------------------|------|---------------|------------|
| B 0 1 J 20/04                 |      | B 0 1 J 20/04 | A<br>B     |
| B 0 1 D 53/94                 |      | 20/30         |            |
| B 0 1 J 20/30                 |      | 23/58         | A          |
| 23/58                         |      | B 0 1 D 53/36 | 1 0 2 B    |
| 審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 17 頁) |      |               |            |

|              |                       |          |                                                                                          |
|--------------|-----------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号    | 特願平11-236048          | (71) 出願人 | 599020003<br>デグーサーヒュールス・アクチエンゲゼル<br>シャフト<br>ドイツ連邦共和国、60311 フランクフル<br>ト、ウアイッスフラウエンストラーセ、9 |
| (22) 出願日     | 平成11年8月23日(1999.8.23) | (72) 発明者 | ヴォルフガング シュトラーウ<br>ドイツ連邦共和国 グロースクロッツエン<br>ブルク オーバーヴァルトシュトラーセ<br>12                        |
| (31) 優先権主張番号 | 1 9 8 3 8 2 8 2 . 0   | (74) 代理人 | 100061815<br>弁理士 矢野 敏雄 (外3名)                                                             |
| (32) 優先日     | 平成10年8月24日(1998.8.24) |          |                                                                                          |
| (33) 優先権主張国  | ドイツ (D E)             |          |                                                                                          |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化窒素-蓄積物質及びそれから製造される酸化窒素-蓄積触媒

(57) 【要約】

【課題】 酸化窒素-蓄積物質及びそれから製造される酸化窒素-蓄積触媒

【解決手段】 高表面積の担体物質上に、アルカリ土類金属及びアルカリ金属の酸化物、混合酸化物、炭酸塩又は水酸化物の粒子の形で、酸化窒素の蓄積成分少なくとも1種を含有する酸化窒素-蓄積物質において、担体物質が、ドーピングされた酸化セリウム、セリウム/ジルコニ-混合酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、錳酸バリウム、ジルコニ酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化サマリウム、酸化ネオジム、酸化イットリウム、珪酸ジルコニ、銅酸バリウムイットリウム、チタン酸鉛、チタン酸錫、チタン酸ビスマス、コバルト酸ランタン、マンガン酸ランタン及び銅酸バリウム又はそれらの混合物から選択されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体物質上に、アルカリ土類金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム、及びアルカリ金属、カリウム及びセシウムの酸化物、炭酸塩又は水酸化物の粒子の形で、酸化窒素の蓄積成分少なくとも1種を含有する酸化窒素-蓄積物質において、担体物質は、ドーピングされた酸化セリウム、セリウム/ジルコニ-混合酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、錫酸バリウム、ジルコニ酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化サマリウム、酸化ネオジウム、酸化イットリウム、銅酸バリウムイットリウム、チタン酸鉛、チタン酸錫、チタン酸ビスマス、コバルト酸ランタン、マンガン酸ランタン及び銅酸バリウム又はそれらの混合物の群から選択されており、酸化窒素蓄積成分の粒子は1、5  $\mu\text{m}$ より小さい平均粒径を有することを特徴とする、酸化窒素-蓄積物質。

【請求項2】 蓄積物質の総重量に対して、珪素、スカンジウム、イットリウム及び希土類金属を含む群からの元素の酸化物少なくとも1種又はその混合物0、5～20重量%との共沈、共-熱加水分解、含浸又は沈殿によってドーピングされているドーピングされた酸化セリウムが担体物質として使用されている、請求項1に記載の酸化窒素-蓄積物質。

【請求項3】 担体物質として、混合酸化物の総重量に対して、酸化ジルコニ含量1～25重量%を有するセリウム/ジルコニ-混合酸化物が使用されている、請求項1に記載の酸化窒素-蓄積物質。

【請求項4】 セリウム/ジルコニ-混合酸化物は、付加的に、蓄積物質の総重量に対して、珪素、スカンジウム、イットリウム及び希土類金属を含む群からなる元素の酸化物少なくとも1種又はそれらの混合物0、5～20重量%で共沈、共-熱加水分解、含浸又は沈殿によってドーピングされている、請求項1に記載の酸化窒素-蓄積物質。

【請求項5】 蓄積物質の総重量に対して、蓄積成分10～45重量%を含有する、請求項1に記載の酸化窒素-蓄積物質。

【請求項6】 担体物質は、少なくとも10  $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項1に記載の酸化窒素-蓄積物質。

【請求項7】 蓄積成分を、水溶性の前駆化合物での含浸及び引き続く乾燥及びか焼によって担体物質上に析出させる、この際、か焼の温度及び時間を、蓄積成分の粒子の寸法が1、5  $\mu\text{m}$ 以下にとどまるように選択することを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項に記載の蓄積物質の製法。

【請求項8】 蓄積成分を、水性分散液中に存在する担体物質上への沈殿試薬による沈殿、乾燥及びか焼によって製造する、この際、か焼の温度及び時間を、蓄積成分

の粒子の寸法が1、5  $\mu\text{m}$ 以下にとどまるように選択する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の蓄積物質の製法。

【請求項9】 蓄積物質を、担体物質及び蓄積成分の前駆物質の水溶液からの共沈及び引き続く乾燥及び場合か焼によって得る、この際、か焼の温度及び時間を、蓄積成分の粒子の寸法が1、5  $\mu\text{m}$ 以下にとどまるように選択する、請求項1から6までのいずれか1項に記載の蓄積物質の製法。

【請求項10】 蓄積物質は、請求項1から6までのいずれか1項に記載の物質であることを特徴とする、セラミック又は金属から成る不活性の蜂巢構造体の流動溝の壁面上の被覆の形の蓄積物質を含有する、酸化窒素-蓄積体。

【請求項11】 被覆は、付加的に、酸化アルミニウム又は安定化された酸化アルミニウム上に蓄積成分を含有する、請求項10に記載の酸化窒素-蓄積体。

【請求項12】 希薄運転法から濃厚運転法への周期的交替を伴う希薄運転内燃機関の排気処理し、この際、排気中に含有される酸化窒素を、希薄排気条件下で、酸化窒素-蓄積物質によって蓄積させ、濃厚排気条件下で再び離脱させさせるための請求項10又は11に記載の酸化窒素-蓄積体の使用。

【請求項13】 酸化窒素-蓄積物質は、請求項1から6までのいずれか1項に記載の物質であることを特徴とする、不活性担体上に被覆の形で、酸化窒素-蓄積物質少なくとも1種及び白金金属白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムの少なくとも1種を含有する酸化窒素-蓄積触媒。

【請求項14】 付加的に、酸化アルミニウム又は安定化された酸化アルミニウム及び酸化セリウムをベースとする酸素蓄積物質少なくとも1種を含有する、請求項13に記載の酸化窒素-蓄積触媒。

【請求項15】 白金金属は、酸化アルミニウム又は安定化された酸化アルミニウム上に析出されている、請求項14に記載の酸化窒素-蓄積触媒。

【請求項16】 酸化アルミニウム上又は安定化された酸化アルミニウム及び酸素蓄積物質上に、同様に蓄積成分が析出されている、請求項15に記載の酸化窒素-蓄積触媒。

【請求項17】 希薄運転法から濃厚運転法への周期的交替を伴う希薄運転の内燃機関の排気から酸化窒素を除去するための（この際、酸化窒素は、希薄運転条件下で、酸化窒素-蓄積触媒によって蓄積され、濃厚排気条件下で離脱され、触媒活性成分上で、排気中に含有される還元成分の助けで、殆ど窒素に還元される）請求項13から16までのいずれか1項に記載の酸化窒素-蓄積触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、担体物質上に、アルカリ土類金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム及びアルカリ金属、カリウム及びセシウムの酸化物、炭酸塩又は水酸化物の形で、酸化窒素の蓄積成分少なくとも1種を含有する酸化窒素-蓄積物質に関する。

【0002】

【従来の技術】ガソリン機関の分野で、燃料消費の減少のために、部分負荷運転で、希薄空気/燃料混合物で運転される、いわゆる希薄機関が開発された。希薄空気/燃料混合物は、燃料の完全な燃焼のために必要とされるよりも高い酸素濃度を含有する。この際、相応する排気中に、酸化成分、酸素( $O_2$ )、酸化窒素( $NO_x$ )が、還元性排気成分、一酸化炭素( $CO$ )、水素( $H_2$ )及び炭化水素( $HC$ )に比べて過剰に存在する。希薄排気は、通常、酸素3~15容積%を含量する。しかし、負荷-及び全負荷運転の範囲内で、希薄運転のオート機関でも、化学量論的又はむしろ化学量論以下の、即ち、濃厚な空気/燃料調製が行なわれる。

【0003】これに対して、ディーゼル機関は、全運転条件下で、広範な化学量論以上の空気/燃料混合気で動く。

【0004】希薄機関又はディーゼル機関の排気の高酸素含量の故に、その中に含まれる酸化窒素は、化学量論的に運転されるオート機関のようではなく、いわゆる、三元触媒により、炭化水素及び一酸化炭素の同時の酸化下に、窒素まで還元される。

【0005】従って、この排気からの酸化窒素を除去するために、希薄排気中に含有される酸化窒素を硝酸塩の形で蓄積する酸化窒素-蓄積触媒が開発された。

【0006】酸化窒素-蓄積触媒の作動法は、SAE第950809号明細書に詳説されている。それによれば、酸化窒素-蓄積触媒は、大抵、セラミック又は金属から成る不活性の蜂巢構造体、いわゆる担体上に被覆の形で施こされている触媒物質から成る。この触媒物質は、酸化窒素-蓄積物質及び触媒活性成分を含有する。また、酸化窒素-蓄積物質は、担体物質上に、高分散形で析出している固有の酸化窒素-蓄積成分から成っている。

【0007】蓄積成分としては、主に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の塩基性酸化物、殊に酸化バリウムが使用され、これらは、二酸化窒素と反応して、相応する硝酸塩になる。これらの物質は、空気中で、大部分、炭酸塩及び水酸化物の形で存在することが知られている。これらの化合物は、同様に酸化窒素の蓄積に好適である。従って、本発明の範囲で、塩基性蓄積酸化物について論ずる場合には、相応する炭酸塩及び水酸化物も包含されている。

【0008】触媒活性成分として、通常、白金族の希金属が使用され、これは、通常、蓄積成分と一緒に担体物

質上に析出される。担体物質としては、主に、活性の高表面積の酸化アルミニウムが使用される。

【0009】触媒活性成分の課題は、希薄排気中の一酸化炭素及び炭化水素を、二酸化炭素及び水に変換させることである。更に、それは、排気の一酸化窒素成分を酸化して二酸化窒素にさせ、従って、塩基性蓄積物質と反応させて硝酸塩にすることができるべきである。酸化窒素が蓄積物質へ蓄積すればするほど、この物質の蓄積能力が減少し、従って、時々再生させなければならない。そのために、機関を、化学量論的組成の又は濃厚な空気/燃料混合物で短時間運転する。濃厚排気中で還元条件下で、生成した硝酸塩を酸化窒素 $NO_x$ に分解させ、還元剤としての一酸化炭素、水素及び炭化水素の使用下で、水及び二酸化炭素の生成下に窒素まで還元させる。この蓄積触媒は、この運転相の間で、三元触媒として働く。

【0010】蓄積物質の重要な問題は、高温の際のその不十分なエージング安定性である。SAE Technical Paper 970746 に示されているように、酸化窒素-蓄積物質の重要なエージング機構は、本来の蓄積成分が担体物質と反応することにある。即ち、750℃で24時間エージングさせた、酸化ジルコン上の酸化バリウムから成る蓄積物質において、ジルコン酸バリウム $BaZrO_3$ の生成が認められた。酸化チタン上の酸化バリウムは、チタン酸バリウムが生成した。両方の場合において、蓄積成分と担体物質とのこの反応は、酸化窒素-蓄積能力の高損失と結びついた。従って、酸化ジルコン及び酸化チタンは、酸化バリウムとのその高い反応傾向の故に、それらが使用の際に高い温度負荷に曝される場合は、アルカリ金属-及びアルカリ土類金属-蓄積成分のための担体としては好適ではない。酸化アルミニウムは、担体物質としてやや有利に反応する。しかし、この場合も、高温でより長時間のエージングの際には、アルミン酸バリウムが生成する。

【0011】特許文献中において、エージング問題も解決するという、蓄積成分及び担体物質の様々な組合せが知らされている。例えば、欧州特許(EP-A1)第0562516号明細書は、酸化アルミニウム、ゼオライト、酸化ジルコン、珪酸アルミニウム又は二酸化珪素から成る担体物質上の酸化バリウム、酸化ランタン及び白金から成る触媒を記載しており、この際、酸化バリウム及び酸化ランタンの少なくとも一部が混合酸化物を形成する。この混合酸化物により、アルミン酸ランタンの生成が抑制されるが、さもなくば、触媒のエージングをもたらす。

【0012】蓄積成分と酸化アルミニウムから成る担体との反応の抑制のために、欧州特許(EP-A2)第0645173号明細書は、担体中でリチウムを酸化アルミニウム及びリチウムから成る固溶体が生成するように、溶解させることを提案している。

【0013】欧州特許(E P-A1)第0653238号明細書は、担体物質として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の群からの少なくとも1種の元素を固溶体の形で含有する酸化チタンを提案している。

【0014】欧州特許(E P-A1)第0657204号明細書は、酸化窒素-蓄積触媒のための担体物質として、混合酸化物、 $TiO_2-Al_2O_3$ 、 $ZrO_2-Al_2O_3$ 及び $SiO_2-Al_2O_3$ を挙げている。更に、 $TiO_2$ 、 $Al_2O_3$ とアルカリ土類金属及び希土類金属との混合酸化物、特に、 $TiO_2-Al_2O_3-Sc_2O_3$ 、 $TiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ 、 $TiO_2-Al_2O_3-La_2O_3$ 及び $TiO_2-Al_2O_3-Nd_2O_3$ が担体物質として挙げられる。

【0015】欧州特許(E P-A1)第0666103号明細書は、多孔性担体物質上に、酸化窒素-蓄積成分及び貴金属を含有する触媒を記載している。担体物質として、酸化アルミニウム、ゼオライト、酸化ジルコン、珪酸アルミニウム及び二酸化珪素が提案されている。酸化窒素-蓄積成分及び貴金属は、その担体粒子上に密着して析出される。更に、この触媒は、酸化セリウムも酸素蓄積成分として含有することができ、この際、酸化セリウムは、貴金属とは別に、従って蓄積成分とも別に保持される。

【0016】欧州特許(E P-A1)第0718028号明細書は、耐熱性の酸化窒素-蓄積物質を明らかにしている。高耐熱性は、酸化窒素-蓄積成分を担体物質中で極めて微細に分散させることによって得られる。そのために、少なくとも1種のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の化合物の溶液を、周期律表I II b、IV a及びIV b族の金属の少なくとも1種の酸化物ゾルの溶液と混合してゲルに移行させ、乾燥させ、か焼する。生じる蓄積物質は非晶質である。例において、この蓄積物質を、特に、高表面積のセリウム/ジルコン-混合酸化物上に白金を有する触媒粉末と組み合わせる。この際、要するに、セリウム/ジルコン-混合酸化物は、白金成分のための担体物質を成す。

【0017】欧州特許(E P-A1)第0771584号明細書は、同様に非晶質の混合酸化物から成る、触媒のための耐熱性担体物質を記載している。この非晶質の混合酸化物は、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属の群からの酸化窒素-蓄積成分、並びに酸化アルミニウム及び酸化チタン、酸化ジルコン及び二酸化珪素の群からの酸化物少なくとも1種からの組成を有する。酸化アルミニウムは、非晶質混合酸化物の重要な成分であり、蓄積成分に対して、4~12のモル比である。更になお、担体物質は、酸化セリウムを蓄積性物質の酸素として含有することができる。酸化セリウム及び酸化窒素-蓄積成分は、相互に、担体物質中で、0.5~3のモル比でのみ存在してよい。欧州特許(E P-A1)第0771584号明細書の記載によれば、この範

圍以外では、耐熱性が悪化する。

【0018】世界知的所有権機構(WO)第97/02886号明細書は、蓄積成分及び触媒活性成分が空間的に相互に分離しているが、隣接して配列されている酸化窒素-蓄積触媒を記載している。この目的のために、蓄積成分及び触媒成分は、相互に重なり合った2層で担体上に施されている。このために、選択的に、蓄積成分及び触媒成分を、異なる担体粒子上に析出させ、次いで、これらを一緒に被覆の形で担体上に載せることができる。蓄積物質として、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩及び金属混合酸化物が記載されている。金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムであってよい。

【0019】世界知的所有権機構(WO)第97/02886号明細書によれば、蓄積物質は、硫黄による毒化に対する保護のために、硫黄を吸収する成分、有利に酸化セリウムを含有することができ、この酸化セリウムは、粒子の形で、蓄積物質の粒子と並んで存在するか又は酸化窒素-蓄積成分中に分散されていてよい。

【0020】提案された解決のどれも、充分なエージング安定性を有する酸化窒素-蓄積物質を生成させない。むしろ、全ての公知の蓄積物質において、高い温度(>=700℃)で、相応するアルミン酸塩、ジルコン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩等への担体物質との不可逆反応によって、酸化窒素を蓄積するアルカリ金属-及びアルカリ土類金属酸化物の脱活性化が起こる。引き続き、アルカリ金属-及びアルカリ土類金属酸化物は、それによって引き起こされる塩基度の損失に基づき、もはや酸化窒素を蓄積することができない。蓄積成分は、一般に、担体酸化物に比べて、モル過剰量で存在するので、時間、排気組成及び排気温度に依存して、蓄積成分は完全に担体酸化物と反応して混合酸化物を生成することができる。

【0021】ドイツ特許(DE-A1)第19713432号明細書は、バリウムを含有する溶液で酸化セリウムを浸し、400~1100℃の温度でこの酸化セリウム粒子をか焼させて酸化セリウム粒子の表面上に酸化バリウムを形成させることにより得られる排気清浄化触媒を得るための触媒ベース物質を記載している。この文献によれば、酸化バリウム及び酸化セリウム粒子の混合物が比較的高い温度でか焼されて、酸化セリウム粒子の表面に粗大な酸化バリウム粒子を形成させる。この目的のためには、800~1100℃の温度が非常に有効である。酸化セリウム粒子を900℃で24時間か焼するのが有利である。これが、7~14μmの粒径を有する酸化バリウムの粒子を製造する。200℃のか焼温度では、平均粒径はなお1.9μmである。

【0022】ドイツ特許(DE-A1)第19713432号明細書による触媒ベース物質は、希薄燃焼機関

(lean burn combustion engine) の排気の清浄化のために殊に有効である触媒の製造のために使用される。従ってこの触媒は、排気が充分な量の還元性排気成分(一酸化炭素及び水素)を含有することを前提として希薄排気中の酸化窒素を還元して窒素にすることのできる、いわゆる希薄-NO<sub>x</sub>-触媒である。この触媒ベース物質は、触媒の温度安定性を高めると言われている。ドイツ特許(DE-A1)第19713432号明細書には、この触媒ベース物質の酸化窒素蓄積能力に関しては何ら言及されていない。

【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高蓄積効率を、同時に実際に改善されたエージング安定性と共に有することを特徴とする、酸化窒素-蓄積物質を提供することである。本発明の更なる目的は、この蓄積物質の製法並びに蓄積物質で製造された、不活性担体上の酸化窒素-蓄積体、蓄積物質と白金族の貴金属との組合せによる酸化窒素-蓄積触媒、並びに希薄運転内燃機関の排気の処理のための酸化窒素-蓄積体及び蓄積触媒の使用に関する。

【0024】

【課題を解決するための手段】この課題は、担体物質上にアルカリ土類金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム及びアルカリ金属、カリウム及びセシウムの酸化物、炭酸塩又は水酸化物の粒子の形で、酸化窒素の蓄積成分少なくとも1種を含有する酸化窒素-蓄積物質によって解決される。この酸化窒素-蓄積物質は、担体物質が、ドーピングされた酸化セリウム、セリウム/ジルコニ-混合酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、錫酸バリウム、ジルコニ-酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化サマリウム、酸化ネオジウム、酸化イットリウム、銅酸バリウムイットリウム、チタン酸鉛、チタン酸錫、チタン酸ビスマス、コバルト酸ランタン、マンガン酸ランタン及び銅酸バリウム又はそれらの混合物の群から選択されており、この酸化窒素蓄積成分の粒子は1.5  $\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有することを特徴とする。

【0025】使用すべき担体物質は、4群に分類することができる。第1群には、酸化セリウムをベースとする担体物質が属する。ドーピングされた酸化セリウム及びセリウム/ジルコニ-混合酸化物が重要である。製造方法に関係なく、これらの物質は、広汎な結晶構造を有し、従って、非晶質ではない。第2群に、蓄積成分の酸化物及び担体酸化物から成る化学理論的組成の混合酸化物がある。例として、酸化バリウム及び酸化チタンの混合酸化物としてのチタン酸バリウムが挙げられる。即ち、この群には、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、錫酸バリウム及びジルコニ-酸バリウムが属する。第3群には、純粋な酸化物であ

る酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化プラセオジウム、酸化サマリウム、酸化ネオジウム及び酸化イットリウムが含まれる。第4群には、その他の混合酸化物である銅酸バリウムイットリウム、チタン酸鉛、チタン酸錫、チタン酸ビスマス、コバルト酸ランタン、マンガン酸ランタン及び銅酸バリウムが含まれる。

【0026】使用される蓄積成分のための担体物質が、蓄積成分と僅かみの反応傾向を示すか、又はその反応傾向を示さず、同時に希薄機関の希薄及び濃厚な交互の排気組成物に対して安定である、即ち、担体物質の比表面積が、希薄機関の実際の排気条件下で充分に安定である場合に、活性及びエージング安定性蓄積物質が得られることが判明した。

【0027】蓄積物質の理論的蓄積能力は、担体物質が被覆されている蓄積成分のモル量から得られる。この最高蓄積能力は、蓄積成分が担体物質上でより微細に析出すればするほど、より良好に利用することができる。従って、より高い比表面積を有し、この上で蓄積成分がより高分散形で析出することができる担体物質を選択することが推奨される。

【0028】酸化窒素-蓄積物質としての使用のために、蓄積物質の総重量に対して、蓄積成分10~45%、有利に20~30重量%での担体物質の負荷が所望される。従って、担体物質は、負荷量に応じて、10以上、有利に50  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積(DIN 66132により測定)を有すべきである。メソ孔(孔径 $d=2\sim30\text{nm}$ )及びマクロ孔(孔径 $d>30\text{nm}$ )から成る総孔容積は、0.1以上、有利に0.3  $\text{ml}/\text{g}$ であるべきである。

【0029】レントゲン回折による検査によって確認されたように、前記の担体物質は、蓄積成分との僅少な反応傾向のみを示すだけである。更に、10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するものが得られ、これは、希薄機関の排気条件下で充分な安定性をも有する。このことは、特にドーピングされた酸化セリウム、セリウム/ジルコニ-混合酸化物及び酸化マグネシウムに当てはまる。

【0030】これらの物質の新規表面積の大きさは、物質の製造法、熱的予備処理及び場合による他の元素でのドーピングに依存する。例えば、炭酸マグネシウムの熱分解から、結果的に100  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する高表面積の酸化マグネシウムが得られるか又は2  $\text{m}^2/\text{g}$ よりも小さい表面積を有する焼結物質として得ることもできる。この焼結物質は、本発明の目的には不適当である。

【0031】純粋な酸化セリウムは、100  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高い比表面積を有して得られる。この物質は、900℃の温度で、10時間の空気中でのか焼後に、依然として、10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する。それに対して、典型的に全ての慣用のオットー及び希薄機関の高負荷運転で起きるような高温での還元条件下でのか焼

10

20

30

40

50

は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の比表面積をもたらす。従って、純粋な酸化セリウムは、蓄積成分の担体物質としてあまり適当ではない。

【0032】酸化セリウムの比表面積は、珪素、スカンジウム、イットリウム及び希土類金属（ランタン、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホリミウム、エルビウム、トリウム、イッテルビウム及びルテチウム）を含む群からの元素の酸化物又はそれら酸化物の混合物でのドーピングによって、還元性排気条件に対しても、安定化することができる。そのために、各々の酸化物又は酸化物混合物0.5～20、有利に5～10重量%が必要である。この際、濃度表示は、担体物質の総重量に関連する。ドーピングは、当公知の方法で、例えば共沈、共熱加水分解、含浸及び沈殿により行なうことができる。

【0033】即ち、ドーピングされた酸化セリウムは、酸化セリウム及びドーピング酸化物の前駆化合物の水溶液からの共沈によって得ることができる。例えば、プラセオジムでドーピングされた酸化セリウムは、硝酸セリウム及び硝酸プラセオジムからの水溶液に、炭酸アンモニウム又は硫酸アンモニウムを加えて、セリウム及びプラセオジウムを一緒に、炭酸塩又は硫酸塩として沈殿させることによって製造することができる。濾取及び乾燥後に、沈殿を加熱によって相応する酸化物に変える。選択的に、共沈は、塩基性媒体中で実施することもできる。

【0034】共熱加水分解の際には、熱供給によって、セリウムヒドロキシニトレート及びドーピング元素のヒドロキシニトレートから成るゾルから、水を除去する。それによって、ヒドロキシニトレートは相応する酸化物に分解される。共熱加水分解は、例えば世界知的所有権機構（WO）第98/16472号明細書に記載されている。

【0035】含浸による酸化セリウムのドーピングのために、粉末物質として存在する酸化セリウムを、所望のドーピング酸化物の前駆化合物の水溶液で浸漬させる。この際、酸化セリウム粉末の吸水力に相応する容積の水に、ドーピング酸化物の前駆化合物を溶解させる、いわゆる空隙容積含浸（Pore volume impregnation）がしばしば使用される。

【0036】沈殿による酸化セリウムのドーピングの際に、粉末物質として存在する酸化セリウムを、ドーピング元素の前駆化合物の水溶液中に分散させる。塩基を徐々に添加することによって、蓄積成分が水酸化物の形で担体物質上に沈殿される。

【0037】記載の方法の内、共沈法及び共熱加水分解法が最も有利である。これらは、酸化セリウム粒子の全断面にわたり非常に均一にドーピングさせる。

【0038】全4種の方法において、前駆化合物又はその難溶性沈殿が、800℃までの温度での加熱によって

相応する酸化物に変えられる。

【0039】また、蓄積成分のための好適な担体物質は、セリウム/ジルコン混合酸化物であるが、酸化ジルコンは単独の担体物質として使用不可能であり、それというのは、例えば酸化バリウムと反応してジルコン酸バリウムになるからである。しかし、成分として酸化セリウムとの混合酸化物が存在する場合には、この反応は著しく減少される。それは、酸化セリウムが酸化ジルコンを遮蔽し、従って酸化ジルコンと酸化バリウムとの反応が十分に阻止されるからである。

【0040】セリウム/ジルコン混合酸化物は、商業的に、酸化セリウム対酸化ジルコンの広汎な混合比率で得られ、純粋な酸化セリウムと同様に、慣用の三元触媒における酸素蓄積物質として広汎に普及している。セリウム/ジルコン混合酸化物の製造は、例えば、機械的混合又は含浸及び共沈法を経て行なわれ得る。本発明の範囲では、蓄積成分用の担体物質としてのこの物質の優れた特性が重要である。その酸素蓄積能力は、あまり重要ではない。

【0041】セリウム/ジルコン混合酸化物は、混合酸化物の総重量に対して、混合酸化物の酸化ジルコン含量が25、有利に20重量%を超えない場合に、蓄積成分用の担体物質として特に有利な特性を有する。しかし、酸化セリウムに還元性排気条件に対する充分な安定性を与えるために、酸化混合物の酸化ジルコン含量は1重量%を下まわってはならない。酸化ジルコン5～15重量%が特に有利である。極めて良好な結果は、酸化ジルコン10重量%含量で達成することができた。酸化ジルコン25重量%以上ではもはや、酸化セリウムは、酸化ジルコンを、高温で反応前に蓄積成分で遮蔽することはできない。従って、酸化ジルコン30重量%を有するセリウム/ジルコン混合酸化物は、高い排気温度の運転条件下で、蓄積成分用の担体物質としてもはや好適ではない。

【0042】冒頭で引用した公知技術水準において、希土類金属酸化物は、しばしば酸素蓄積成分とも表示される。しかし、本発明による蓄積物質において、使用される酸化セリウムは、場合により、蓄積成分の蓄積能力の僅少部分を有することが判明したので、本発明の範囲における担体物質としての酸化セリウムの格付けは立証されている。このことは、本発明による蓄積物質中で、担体物質が蓄積成分に対して高いモル過剰量で存在するという事実を考慮しても当てはまる。

【0043】担体物質対蓄積成分のモル比2:1～25:1を使用することができる。25:1よりも大きいモル比は推奨価値がなく、それというのも、その場合には、蓄積物質の蓄積能力が技術的用途のためには僅少すぎるからである。これに対して、2:1の比率以下では、蓄積物質はもはや充分な高分散形で担体物質上に析出することができない。従って、3:5:1～6:1の

モル比を使用するのが有利である。

【0044】セリウム／ジルコニー混合酸化物の表面耐熱性のもう1つの改善は、純粋な酸化セリウムにおけるように、珪素、スカンジウム、イットリウム及び希土類金属（ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホリミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウム）を含む群からの元素の酸化物又はそれらの酸化物の混合物でのドーピングによって達成することができる。そのため、10 各々の酸化物又は酸化物混合物0.5～20、有利に5～10重量％が必要である。この際、濃度表示は、担体物質の総重量に関連する。ドーピングは、酸化セリウムのドーピングの場合に既に説明した方法で行なうことができる。

【0045】酸化セリウムをベースとする担体物質は、二酸化硫黄を含有する排気において使用されるべき蓄積物質の製造のために特に有利である。二酸化硫黄は、三酸化硫黄への酸化後に、二酸化窒素と競合的に酸化バリウムと反応して、硫酸バリウムを生じる。硫酸バリウムは、硝酸バリウムよりも実際に熱安定性であるので、蓄積物質の蓄積能力を連続的に減少させる。従って、蓄積物質は、時々、脱スルフェート化されなければならない。そのため、機関を、化学量論以下の空気／燃料混合物（ $\lambda < 0.98$ ）で運転し、排気温度を高める。慣用の蓄積物質、酸化アルミニウム上の酸化バリウムの脱スルフェート化のために、650℃以上の温度が必要である。ところで、酸化セリウムは、酸化バリウム用の担体物質として使用され、従って、生成した硫酸バリウムと直接接触する場合に、酸化バリウムの脱スルフェート化への促進作用を明らかに発揮することが判明した。本発明による蓄積物質である酸化セリウム上の酸化バリウム（ $\text{BaO}/\text{CeO}_2$ ）の脱スルフェート化は、たっ 30 たの550℃で既に始まる。このことは、それと結びつく燃料節約の故に、特に有利である。

【0046】本発明の蓄積物質の製造のために、蓄積成分を、適当な方法で、担体物質に入れる又は載せなければならない。この際、酸化セリウムのドーピングの際に既に記載した、共沈、共熱加水分解、含浸及び沈殿の技法を使用することができる。担体物質を蓄積成分の可溶性前駆体で含浸させ、引き続き乾燥させ、300～800℃で焼させることによる製造が有利に行なわれ、この際、前駆体は固有の酸化物性蓄積成分に変えられる。室温まで冷却の後に、蓄積成分は空気の二酸化炭素及び水含量と反応し、従って、既に前記したように、蓄積成分は一定部分が炭酸塩又は水酸化物としても存在する。

【0047】本発明によれば、選択された対の担体物質／蓄積成分が混合酸化物を形成する傾向を有しないこと 50 に注意すべきである。このことは共沈及び共熱加水分解

解にも当てはまる。これらの二つの場合に、混合酸化物の形成の能力欠如が、主として担体物質より成る領域及び主として蓄積成分より成る領域を形成させる。

【0048】含浸された担体物質の焼は、この蓄積物質の製造における重要な工程である。焼の仕方は、実質的に、粒子及び酸化バリウム又は炭酸バリウム粒子を形成する前記領域の寸法に影響する。蓄積成分と排気との接触のための充分大きい表面積を提供するために、この粒径は、1.5  $\mu\text{m}$ 以下、有利に1  $\mu\text{m}$ 以下であるべきである。これら反応成分は蓄積成分の粒子内の小さい距離上でのみ拡散すべきであるので、小さい粒径も酸化窒素及び酸化硫黄の蓄積及び脱着の動的特性を改善する。従って、小さい蓄積粒子中の酸化窒素の蓄積は、機関負荷の急速変換に基づく変動する排気組成物に対処することができる。

【0049】1～1.5  $\mu\text{m}$ を下回る値に蓄積成分の粒径を制限するために、焼の温度及び時間を適切に選択すべきである。1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径は、2時間の500℃の焼温度を用いて得ることができる。この蓄積粒子の粒径は、透過電子顕微鏡を用いて又はX線回折分析の回折ピークの幅を評価することによりチェックすることができる。

【0050】蓄積成分の前駆物質又は前駆化合物としては、水溶性化合物、例えば酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、塩化物、水酸化物等が使用される。酢酸塩は蓄積成分の小さい粒子の形成を促進するので酢酸塩が有利であると立証された。

【0051】担体物質を安定化するためのドーピング元素を、可溶性前駆物質の形の蓄積成分の前駆物質を含有する含浸溶液に添加して、ドーピング元素でのドーピング及び蓄積成分での被覆を1作業工程で行うことができる。

【0052】蓄積成分の沈殿は、担体物質に、蓄積成分の水溶性化合物の溶液を添加し、これを沈殿試薬の添加により担体物質上に析出させる方法で行なうことができる。ストロンチウム及びバリウムの陰イオンの好適な沈殿試薬は、炭酸アンモニウム及び脲酸アンモニウムの形で存在する。

【0053】蓄積物質は、酸化窒素-蓄積体の調製のために使用することができる。この際、その流動溝が蓄積物質で被覆されている。金属又はセラミック製の不活性蜂巢構造体が重要である。被覆のために、粉末状の蓄積物質を、水性被覆分散液に加工し、公知の被覆法で蜂巢構造体上に塗布し、乾燥させ、焼させる。

【0054】そのような酸化窒素蓄積体の製造の際に、蓄積物質を、“その場”で製造する。即ち、未処理の担体物質を、水性被覆分散液の調製のために使用することもできる。この被覆分散液に、蓄積成分及び安定化成分を、その可溶性前駆体の形で添加する。次いで、この被覆分散液を用いて蜂巢構造体を被覆し、この被覆を乾燥

させ、最後にか焼させる。即ち、この際、蓄積物質の生成は、蜂巢構造体上での被覆中で初めて行なわれる。この処理法によって、か焼工程は節約される。

【0055】選択的に、担体物質だけを含有する被覆分散液を調製することもできる。この分散液を用いて、蜂巢構造体を被覆し、乾燥させ、か焼させる。引き続き、被覆させた蜂巢構造体を、蓄積成分及び場合によりドーピング元素の可溶性前駆体での含浸により被覆し、乾燥させ、か焼させる。この場合にも、蓄積物質は、まず蜂巢構造体の被覆中で生じる。前記の製法の任意の組合せを考慮することができる。

【0056】本発明による蓄積物質を、慣用の蓄積物質と、特に有利に組み合わせることができる。即ち、例えば、蓄積成分を公知の担体物質上に含有する物質、例えば酸化バリウム（活性酸化バリウム）上の酸化セリウムと、蓄積物質を混合させる場合に、酸化セリウム蓄積体の熱安定性の著しい改善も既に得られる。前記の“その場”製法は、任意の組合せでそのように混合された蓄積物質にも適用することができる。

【0057】本発明による蓄積物質は、不活性の蜂巢構造体から成り、その流動溝が触媒物質で被覆されている酸化セリウム蓄積触媒に、有利に加工することができる。触媒物質は蓄積物質及び触媒活性金属成分から成る。触媒活性成分は、蓄積物質自体上に存在するか、又は別の担体物質、有利に酸化バリウム上に存在することができる。このために、安定化された酸化バリウムを使用するのが有利である。酸化バリウムの安定化のために、しばしばランタン又はバリウムでドーピングされる。そのような物質は商業的に得られる。

【0058】酸化セリウム蓄積触媒の製造の際に、様々な“その場”技法を使用することができ、その際、蓄積物質は、被覆された蜂巢構造体の最後のか焼の際に初めて生じる。

【0059】記載した製法の若干を、次の実施例及び比較例につき提示する。

【0060】各図は、次のことを示す：

第1図：蓄積効率を測定するための酸化セリウム蓄積体の前及び後のNO<sub>x</sub>濃度を示す図表。

【0061】第2～18図：排気温度に依存する若干の実施例及び比較例の蓄積触媒の酸化セリウム蓄積効率：各々新製及び機関でエージングされた触媒に関する。

【0062】予備試験：様々な担体物質を、空気中で850℃で24時間か焼させた際の、酸化セリウム蓄積成分とそれとの反応傾向に関して試験した。

【0063】酸化セリウム蓄積成分として、酸化バリウム及び酸化セリウムを選択し、各々含浸によって担体物質上に析出させた。各担体物質100g上に、酸化バリウム20g又は酸化セリウム20gを被覆させた。

【0064】か焼された蓄積物質を、レントゲン回折(XRD)により、各担体物質及び蓄積成分から成る混

合酸化物の推定画像上で試験した。結果を第1表に挙げる。

【0065】第1表は、試験した担体物質の名称と並んで、新製状態でのそのBET表面積及びその組成を包含する。“混合酸化物”の欄には、生成可能な混合酸化物を挙げる。“最強反射”及び“2番目に強い反射”の欄には、生成可能な混合酸化物の双方の最も重要な反射に関する回折角を含有する。反射の強度を、各々の隣りの欄に、定性的に記載する。本発明の目的のためには、蓄積成分と僅かにのみ反応傾向を示す担体物質が好適である。このことは、反射が検知不可能であるか、又は“弱”から“中等”の強度を有する場合である。チタン酸バリウムは特別の場合であり、これは、既に自ら、酸化バリウム及び酸化チタンの間の混合酸化物であり、従って、か焼によって変化を経ない。

【0066】第1表から明らかなように、慣用の担体物質である酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化バリウム及びマグネシウム/アルミニウム-スピネル(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)は、選択されたエージング条件下で、酸化バリウム及び酸化セリウムとの強い混合酸化物形成を示す。酸化マグネシウムは酸化バリウムとの混合酸化物を形成しない。酸化セリウムの場合には、理論的に可能なセリウム酸バリウム(BaCeO<sub>3</sub>)の形成は認めることができなかった。セリウム/ジルコニウム混合酸化物は、酸化ジルコニウム含量が増加するにつれて、ジルコニウム酸バリウムの形成傾向を示す。しかし、混合酸化物形成は、セリウム/ジルコニウム混合酸化物中の酸化ジルコニウム約30重量%の含量まで、なお許容可能である。珪酸ジルコニウムは、同様に蓄積成分との反応を示さない。

【0067】本発明により、酸化セリウム蓄積成分用の好適な担体物質は、蓄積成分とのほんの僅かな混合酸化物生成傾向を示し、内燃機関の還元性及び酸性排気条件に対するその比表面積の十分な安定性を有し、更に10m<sup>2</sup>/g以上の比表面積を有する。

【0068】確かに、酸化セリウムは第1及び第3の条件を十分に満たすが、蓄積成分用の担体物質としてあまり好適ではなく、それは、その比表面積が、還元性排気条件下で（それは希薄運転オート機関の高負荷範囲で現われる）、僅かな安定性しか示さないからである。珪酸ジルコニウムの場合には、蓄積成分との混合酸化物形成は出現しないが、新製状態でのその比表面積は、高分散形での蓄積成分を十分な量を吸収するためには小さすぎる。このことは、使用される珪酸ジルコニウム変法に当てはまる。珪酸ジルコニウムのための特に説明された製法により、この物質をより大きな新製表面を有して製造することも可能であろう。この場合には、本発明による蓄積物質用の担体物質として同様に好適であろう。

【0069】

【表1】



第1表：検査担体物質及び蓄積成分とその混合酸化物生成傾向

| 担体物質           | BET-<br>表面積<br>[m <sup>2</sup> /g] | 組 成<br>[重量%]                                           | 混合酸化物                                                               | 最強放射<br>2シータ   | 最強放射の強度        | 2番目に<br>強い放射<br>2シータ | 2番目に強い<br>放射の強度 |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------------|-----------------|
| 酸化マグネシウム       | 53                                 | >99 MgO                                                | ---                                                                 | ---            | ---            | ---                  | ---             |
| 酸化セリウム         | 194                                | >99 CeO <sub>2</sub>                                   | BaCeO <sub>3</sub><br>K <sub>2</sub> CeO <sub>3</sub>               | 28.59<br>29.76 | 検知不可能<br>検知不可能 | 41.09<br>34.46       | 検知不可能<br>検知不可能  |
| セリウム/珪素酸化物     | 220                                | 99 CeO <sub>2</sub> /1 SiO <sub>2</sub>                | BaCeO <sub>3</sub><br>K <sub>2</sub> CeO <sub>3</sub>               | 28.59<br>29.76 | 検知不可能<br>検知不可能 | 41.09<br>34.46       | 検知不可能<br>検知不可能  |
| セリウム/ジルコニウム酸化物 | 87                                 | 90 CeO <sub>2</sub> /10 ZrO <sub>2</sub>               | BaZrO <sub>3</sub>                                                  | 30.12          | 弱              | 53.49                | 弱               |
| セリウム/ジルコニウム酸化物 | 152                                | 70 CeO <sub>2</sub> /30 ZrO <sub>2</sub>               | BaZrO <sub>3</sub>                                                  | 30.12          | 中等             | 53.49                | 中等              |
| セリウム/ジルコニウム酸化物 | 128                                | 93 CeO <sub>2</sub> /7 ZrO <sub>2</sub>                | BaZrO <sub>3</sub>                                                  | 30.12          | 弱              | 53.49                | 弱               |
| 珪酸ジルコニウム       | 4                                  | >99 ZrSiO <sub>4</sub>                                 | BaZrO <sub>3</sub>                                                  | 30.12          | 弱              | 53.49                | 弱               |
| 酸化イットリウム       | 14                                 | >99 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                      | ---                                                                 | ---            | ---            | ---                  | ---             |
| セリウム/プタセオジム酸化物 | 151                                | 88 CeO <sub>2</sub> /12 Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaCeO <sub>3</sub>                                                  | 28.59          | 弱              | 41.09                | 弱               |
| セリウム/ネオジム酸化物   | 162                                | 91 CeO <sub>2</sub> /9 Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | BaCeO <sub>3</sub>                                                  | 28.59          | 弱              | 41.09                | 弱               |
| チタン酸バリウム       | 24                                 | >99 BaTiO <sub>3</sub>                                 | BaTiO <sub>3</sub>                                                  | 31.57          | 変化なし           | 39.89                | 変化なし            |
| 酸化ジルコニウム       | 33                                 | >98 ZrO <sub>2</sub>                                   | BaZrO <sub>3</sub><br>K <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 30.12<br>31.21 | 強<br>強         | 53.49<br>44.32       | 強<br>強          |
| 酸化チタン          | 78                                 | >98 TiO <sub>2</sub>                                   | BaTiO <sub>3</sub><br>K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 31.57<br>11.48 | 強<br>強         | 38.89<br>29.26       | 強<br>強          |
| 酸化アルミニウム       | 189                                | >98 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                     | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                    | 28.28          | 強              | 34.32                | 中等              |
| 珪酸アルミニウム       | 300                                | 95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /5 SiO <sub>2</sub>  | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                    | 28.28          | 強              | 34.32                | 中等              |
| YS-スピンネル       | 142                                | 31 MgO/69 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                                    | 28.28          | 強              | 34.32                | 強               |

【0070】NO<sub>x</sub>-蓄積触媒及びそのNO<sub>x</sub>-蓄積効率

次の実施例において、本発明による蓄積物質を使用して、様々な酸化窒素-蓄積触媒を製造し、その酸化窒素-蓄積効率を、本発明に依らない蓄積触媒と比較した。【0071】蓄積効率を、新製及びエージングされた触媒について調べた。触媒の製造の際に、若干の場合に、貴金属成分及び蓄積成分を、別々の担体粒子上に析出させ、そうして触媒組成物に組み入れた。他の場合には、貴金属及び蓄積成分を、同じ担体粒子上に析出させ、従って相互に直接接触させた。検査は、本発明による蓄積物質の利点が双方の場合に達成され、蓄積成分に対する貴金属の位置にはあまり依存しないことを示す。

【0072】酸化窒素-蓄積触媒のエージングを、機関試験台で、行程容積2リットルを有する機関で、各々50時間をかけて行なった。触媒の入口の最高温度を750℃に調整した。各触媒での発熱反応に基づき、触媒床温度は、約830℃まで上昇した。エージングを、還元性排気条件下で、空気値λ=0.97で、周期的推力遮断で、120秒間毎に、各々5秒間行なった。推力遮断の間、空気値は、衝撃的に、0.97から明らかに1以上の値に変化した。

【0073】触媒の酸化窒素-蓄積効率を、合成ガス装置で調べた。そのために、蓄積触媒をいわゆる濃厚/希薄-循環で運転し、その際、触媒を一定の温度で周期的に希薄、次いで濃厚な排気に曝した。希薄排気組成を、

高酸素濃度の接続によって、同時の一酸化炭素及び水素の遮断で調整した。濃厚排気組成を、逆の工程法で生じさせた。

【0074】希薄相内で、酸化窒素を、各々の触媒によって蓄積させた。濃厚相の間に、酸化窒素は触媒に接して離脱着及び排気の還元性成分、一酸化炭素、水素及び炭化水素の消費下に、窒素に変換した。

【0075】図1は、この理想的な関係を示している。測定の間に、排気は、一酸化窒素( $\text{NO}$ )の一定の濃度500 vppm (容積ppm)を有する。それから、蓄積触媒中に入る酸化窒素濃度( $\text{NO}_x \text{ Ein}$ )を、図1中に、破線で示した。蓄積触媒後の酸化窒素濃度( $\text{NO}_x \text{ Aus}$ )は、最初はゼロである。それというのも、新製蓄積触媒は、理想的な場合には、排気中に含有される全ての酸化窒素を結合するからである。時間の経過に伴って、この蓄積触媒は酸化窒素を負荷し、その蓄積能力は減少する。それによって、蓄積触媒に結合される酸化窒素は次第に少なくなり、従って、触媒の後で、増加した酸化窒素濃度が測定可能になり、この濃度は、酸化窒素での蓄積触媒の完全な飽和の後には、初期濃度と同じになるはずである。従って、一定の時間後(図1では、80秒間後)に、蓄積触媒の再生を行わなければならない。これは、約20秒間の排気の濃厚化によって行なわれる。それによって、蓄積された酸化窒素は脱\*

濃厚/希薄-サイクルのパラメーター

空間速度: 50000  $\text{h}^{-1}$   
 温度範囲: 50℃の段階で150~500℃  
 濃厚/希薄-サイクルの数: 温度段階毎に8  
 希薄相の持続時間: 80秒間  
 濃厚相の持続時間: 20秒間

【0081】

※ ※【表2】

排気組成

| 希薄相の間                         |          | 濃厚相の間                         |          |
|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| 気体成分                          | 濃 度      | 気体成分                          | 濃 度      |
| NO                            | 500 vppm | NO                            | 500 vppm |
| CO <sub>2</sub>               | 10.0 容量% | CO <sub>2</sub>               | 10.0 容量% |
| H <sub>2</sub> O              | 10.0 容量% | H <sub>2</sub> O              | 10.0 容量% |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 50 vppm  | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 50 vppm  |
| O <sub>2</sub>                | 8.0 容量%  | O <sub>2</sub>                | 0.2 容量%  |
| CO                            | 0.0 容量%  | CO                            | 4.0 容量%  |
| H <sub>2</sub>                | 0.0 容量%  | H <sub>2</sub>                | 3.3 容量%  |

【0082】図2~18に、排気温度に依存する、様々な蓄積触媒についてのこの方法で調べた蓄積効率がプロットされている。

【0083】

【実施例】例1: この例において、酸化窒素-蓄積触媒の製造のために、先ず、本発明による酸化窒素-蓄積物

※ 着され、理想的な場合には、蓄積触媒の所で完全に交換され、従って、再生時間の間には、蓄積触媒の後の酸化窒素は測定不可能である。その後、再び希薄排気に切り換えられ、酸化窒素の蓄積が新たに始められる。

【0076】蓄積触媒の瞬間の蓄積効率は、次の比として定義される:

【0077】

【数1】

$$\frac{\text{NO}_x \text{ Ein} - \text{NO}_x \text{ Aus}}{\text{NO}_x \text{ Ein}}$$

【0078】図1から明らかなように、この効率は時間に依存する。従って、蓄積触媒の評価のために、各蓄積相を経て集積され、連続した8つの蓄積サイクルを経て集められた蓄積効率Sを測定した:

【0079】

【数2】

$$S = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 \int_{t=0}^{80} \frac{\text{NO}_x \text{ Ein} - \text{NO}_x \text{ Aus}}{\text{NO}_x \text{ Ein}} dt \times 100 [\%]$$

【0080】従って、蓄積効率Sは物質定数ではなく、選択した濃厚/希薄-サイクルのパラメーターに依存している。製造された蓄積触媒の評価のために、次の条件を選択した:

液での含浸、引き続き乾燥及び空気中で500℃でのか焼により、酸化バリウム100gで被覆した。か焼工程の時間は2時間であった。か焼により、可溶性の酢酸バリウムを、担体物質上に、酸化バリウム又は炭酸バリウムの形で固着させた。それによって、酢酸バリウムは次の製造工程で再び溶解しないことが保証された。

【0085】形成された酸化バリウム粒子又は炭酸バリウム粒子の寸法は、それぞれ透過電子顕微鏡で調査した。平均粒径は1μmより小さかった。

【0086】白金/酸化アルミニウム-粉末の調製のために、白金15gを、か焼された新製状態でBET-表面積210m<sup>2</sup>/gを有する酸化アルミニウム700g上に、白金テトラアミンニトレートの水溶液での含浸及び引き続き乾燥及び空気中で500℃でのか焼により析出させた。

【0087】ロジウム/酸化アルミニウム-粉末の調製のために、ロジウム1.5gを、か焼された新製状態でBET-表面積142m<sup>2</sup>/gを有する酸化アルミニウム100g上に、硝酸ロジウム水溶液での含浸及び引き続き乾燥及び500℃でのか焼により析出させた。

【0088】この方法で製造した3種の粉末を混合して水性分散液にし、磨砕して3~5μmの粒径(d<sub>50</sub>)にした。分散液の酸化物の固体分を、浸漬法により市販のコーズライト製蜂巢構造体上に被覆した。

【0089】この方法で被覆された蜂巢構造体を、乾燥箱中で120℃で乾燥させた。浸漬-及び乾燥-工程を、蜂巢構造体容積1リットル当たり、酸化物分230gの被覆が達成されるまで繰り返した。引き続き、被覆された蜂巢構造体を500℃で4時間か焼した。こうして、完成した触媒は、酸化バリウム15.9g/l、セリウム/ジルコニ-混合酸化物87.2g/l、酸化アルミニウム126.9g/l、白金2.4g/l及びロジウム0.24g/lを含有した。

【0090】比較例1：触媒を、例1と同様にして調製したが、酸化バリウムを、例1で使用したセリウム/ジルコニ-混合酸化物(CeO<sub>2</sub> 90重量%を有する)上ではなく、BET-表面積142m<sup>2</sup>/gを有するγ-酸化アルミニウム上に被覆させた。

【0091】比較例2：もう1種の触媒を、例1と同様にして調製したが、酸化バリウムを、例1で使用したセリウム/ジルコニ-混合酸化物(CeO<sub>2</sub> 90重量%を有する)上ではなく、BET-表面積78m<sup>2</sup>/gを有する酸化チタン上に被覆させた。

【0092】比較例3：もう1種の触媒を、例1と同様にして調製したが、酸化バリウムを、例1で使用したセリウム/ジルコニ-混合酸化物(CeO<sub>2</sub> 90重量%を有する)上ではなく、酸化ジルコニ30重量%及びBET-表面積152m<sup>2</sup>/gを有するセリウム/ジルコニ-混合酸化物上に被覆させた。

【0093】比較例4：もう1種の触媒を、例1と同様

にして調製したが、酸化バリウムを、例1で使用したセリウム/ジルコニ-混合酸化物(CeO<sub>2</sub> 90重量%を有する)上ではなく、BET-表面積184m<sup>2</sup>/gを有する純粋な酸化セリウム上に被覆させた。

【0094】例2：例1の触媒に、酢酸プラセオジウム水溶液での含浸、乾燥及び引き続きか焼により、蜂巢構造体容積1リットル当たり、付加的に酸化プラセオジウム15gを被覆させた。

【0095】例3：例1のもう1種の触媒に、硝酸ネオジウム水溶液での含浸、乾燥及び引き続きか焼により、蜂巢構造体容積1リットル当たり、付加的に酸化ネオジウム15gを被覆させた。

【0096】例4：例1で使用したセリウム/ジルコニ-混合酸化物の代わりに、BET-表面積52m<sup>2</sup>/gを有する酸化マグネシウムを使用した。

【0097】例5：例4の触媒に、酢酸バリウム水溶液での含浸、乾燥及び引き続きか焼により、蜂巢構造体容積1リットル当たり、更に酸化バリウム8gを被覆させた。

【0098】例6：本発明による蓄積物質を、担体物質としての酸化マグネシウム及び蓄積成分としての酸化バリウムの共沈により、次の方法で得た：MgCl<sub>2</sub> (13.8モル)及びBaCl<sub>2</sub> (0.65モル)から成る水溶液を、ビュレットから、アンモニア溶液9.8リットル中に滴下した。ここで、アンモニア溶液を強力に攪拌し、一定のpH値11.0及び温度60℃に保った。生じた沈殿を濾取し、脱ミネラル水中で洗浄し、空气中、120℃で乾燥させ、600℃で4時間か焼させた。

【0099】こうして得られたBaO/MgO-粉末を、例1で製造した蓄積物質(セリウム/ジルコニ-混合酸化物上の酸化バリウム)と同様の方法で、完全な触媒組成物に仕上げた。

【0100】例7：もう1種の本発明による蓄積物質を、担体物質としての酸化マグネシウム及び蓄積成分としての酸化バリウムの共沈により、次の方法で得た：MgCl<sub>2</sub> (13.8モル)及びBaCl<sub>2</sub> (0.65モル)から成る水溶液を、ビュレットから、1.5モルの炭酸ナトリウム溶液9.8リットル中に滴下した。ここで、炭酸ナトリウム溶液を強力に攪拌し、60℃で一定の温度に保った。生じた沈殿を濾取し、脱ミネラル水中で洗浄し、空气中、120℃で乾燥させ、600℃で4時間か焼させた。

【0101】こうして得られたBaO/MgO-粉末を、例1で製造した蓄積物質(セリウム/ジルコニ-混合酸化物上の酸化バリウム)と同様の方法で、完全な触媒組成物に仕上げた。

【0102】例8：もう1種の本発明による蓄積物質を、担体物質としての酸化プラセオジウム及び蓄積成分としての酸化バリウムの共沈により、次の方法で得た：P

10

20

30

40

50

$\text{r}(\text{NO}_3)_3$ 、(3.2モル)及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0.65モル)から成る水溶液を、ビュレットから、0.5モルの $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -溶液19.2リットル中に滴下した。ここで、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -溶液を強力に攪拌し、60℃で一定の温度に保った。アンモニア水溶液を同時に添加して、pH値を8.6に保った。生じた沈殿を濾取し、脱ミネラル水中で洗浄し、空気中、120℃で乾燥させ、600℃で4時間か焼させた。

【0103】こうして得られた $\text{BaO}/\text{Pr}_2\text{O}_3$ -粉末を、例1で製造した蓄積物質(セリウム/ジルコン-混合酸化物上の酸化バリウム)と同様の方法で、完全な触媒組成物に仕上げた。

【0104】例9：もう1種の本発明による蓄積物質を、担体物質としての酸化セリウム及び酸化プラセオジム及び蓄積成分としての酸化バリウムの共法により、次の方法で得た： $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (2.8モル)、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  (0.4モル)及び $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (0.65モル)から成る水溶液を、ビュレットから、0.5モルの $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -溶液19.2リットル中に滴下した。ここで、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -溶液を強力に攪拌し、60℃で一定の温度に保った。アンモニア水溶液を同時に添加して、pH値を8.6に保った。沈殿を濾取し、脱ミネラル水中で洗浄し、空気中、120℃で乾燥させ、600℃で4時間か焼させた。

【0105】こうして得られた $\text{BaO}/\text{CeO}_x/\text{Pr}_2\text{O}_3$ -粉末を、例1で製造した蓄積物質(セリウム/ジルコン-混合酸化物上の酸化バリウム)と同様の方法で、完全な触媒組成物に仕上げた。

【0106】例10：例1で使用したセリウム/ジルコン-混合酸化物の代わりに、酸化プラセオジム12重量%を用いる沈殿を介して安定化された酸化セリウムを使用した。安定化された酸化セリウムは、BET-表面積151 $\text{m}^2/\text{g}$ を有した。

【0107】例11：例1で使用したセリウム/ジルコン-混合酸化物の代わりに、酸化ネオジム9重量%を用いるの沈殿を介して安定化された酸化セリウムを使用した。安定化された酸化セリウムはBET-表面積162 $\text{m}^2/\text{g}$ を有した。

【0108】例12：蓄積成分の担体物質として、例10で製造され、酸化プラセオジムで安定化された酸化セリウムを使用した。例10と違って、安定化された酸化セリウムを、蓄積成分としての酸化バリウムではなく、同量の酸化ストロンチウムで含浸させた。

【0109】例13：例10からの完成触媒に、酢酸バリウム水溶液での含浸、乾燥及び引き続くか焼により、蜂巢構造体容積1リットル当たり、更に酸化バリウム8gを被覆した。

【0110】例14：例1で使用されたセリウム/ジル

コン-混合酸化物の代わりに、酸化珪素1重量%で安定化された、BET-表面積219 $\text{m}^2/\text{g}$ を有する酸化セリウムを使用した。

【0111】例15：先ず、 $\text{NO}_x$ -蓄積物質を、例14におけるように製造した。しかし、付加的に更に酸化カルシウム6重量%を、硝酸カルシウム水溶液での後含浸、乾燥及びか焼により、酸化珪素で安定化された酸化セリウム上に被覆した。

【0112】例16：触媒を、例1からの量表示に相応して調製したが、製造は変更した。先ず、例1に記載の3種の粉末、つまり、Pt-酸化アルミニウム、Rh-酸化アルミニウム及び未処理のセリウム/ジルコン-混合酸化物(酸化セリウム90重量%及び酸化ジルコン10重量%)の分散液を製造した。分散液の磨砕後に、コーギーライト製の蜂巢構造体にそれを被覆させた。被覆を空気中、300℃で乾燥させた後に、蜂巢構造体は、被覆濃度210 $\text{g}/\text{蜂巢構造体1}$ を有した。引き続いて、触媒に、酸化バリウム25gを、酢酸バリウム水溶液での含浸、乾燥及び空気中500℃で4時間のか焼により被覆した。

【0113】この例で、蓄積成分である酸化バリウムの濃度は、全ての他の例に比べて、16 $\text{g}/\text{l}$ から25 $\text{g}/\text{l}$ に上昇させた。この例のために選択した製法に基づき、つまり、本発明により使用すべき担体物質、セリウム/ジルコン混合酸化物だけでなく、双方の触媒粉末(Pt- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及びRh- $\text{Al}_2\text{O}_3$ )も酸化バリウムで被覆した。このための近似的均衡を取るために、蓄積触媒上の酸化バリウムの濃度を高めた。

【0114】例17：もう1種の触媒を例1に相応して調製した。しかし、例1と違って、蓄積物質を、酢酸バリウムでのセリウム/ジルコン-混合酸化物の含浸により製造するのではなく、炭酸アンモニウムとの沈殿反応により製造した。そのために、セリウム/ジルコン-混合酸化物(酸化セリウム90重量%及び酸化ジルコン10重量%)550gを、水700ml中に分散させ、酸化バリウム100gに相応する酢酸バリウム166gを添加した。絶えず攪拌しながら、水300ml中の炭酸アンモニウム63gから成る溶液を分散液に滴下した。それによって、バリウムは不溶性の炭酸バリウムの形で担体物質上に沈殿した。引き続き、分散液を、白金/酸化アルミニウム-粉末715g及びロジウム/酸化アルミニウム-粉末101.5gの添加後に、例1に記載したように更に加工し、即ち、磨砕し、被覆し、か焼した。

【0115】この製法は、例1に記載した方法に比べて、酢酸バリウムから酸化バリウムへの変換のための蓄積物質のか焼が省略されるという利点を有する。バリウムは、沈殿によって炭酸バリウムとして担体物質上に直接固定される。

【0116】例18：もう1種の触媒を例17により製

造した。この例では、沈殿試薬として、水1800ml中の硝酸アンモニウム81gの水溶液を使用した。

【0117】図1～16の線図が示すように、比較例1～4の触媒は、本発明による触媒と殆ど同じ新製活性を示す。特に200～350℃でエージングの後に、比較触媒の蓄積効率は、本発明による触媒におけるよりも実際に強く低下する。エージングによる蓄積効率の減少は、比較触媒の場合には、大抵約40～50%であり、一方、本発明による触媒における悪化は、ほんの10～25%である。

【0118】例19：例1に記載されていると同様な方法でもう一つの触媒を製造した。但し、例1とは違って、ここでは、蓄積成分の担体物質を、酸化セリウム90重量%及び酸化プラセオジム10重量%より成る混合酸化物から選択した。この混合酸化物は、酸化セリウム及び酸化プラセオジム前駆物質の共沈により製造した。この担体物質は140m<sup>2</sup>/gの比表面積を有した。

【0119】新製の及び排気温度以上で機関エージングされた触媒に関して、この蓄積物質の酸化窒素蓄積効率を図17に示す。

【0120】比較例5：例1に記載されていると同様な方法でもう一つの触媒を製造した。蓄積物質は、触媒ベース物質を得るためのドイツ特許（DE-A1）第19713432号明細書の記載に従って製造した。担体物質は100m<sup>2</sup>/gの比表面積を有する純粋な酸化セリウムから選択した。酢酸バリウムでの含浸の後にこの物質を乾燥させ、次いでドイツ特許（DE-A1）第19713432号明細書の例1に記載のように900℃で24時間焼させた。

【0121】新製の及び排気温度上で機関エージングされた触媒に関して、この蓄積物質の酸化窒素蓄積効率を図18に示す。

【0122】図18は、ドイツ特許（DE-A1）第19713432号明細書による触媒ベース物質が、燃焼機関の排気中の前記エージング条件下で、低い温度安定性を有することを示している。新製蓄積物質は、本発明による蓄積物質のそれよりも既に低い250℃以下で蓄積効率を示している。250℃以上では、この蓄積効率は急速に低下する。

【0123】より高温でのこの蓄積効率の急速な低下は、おそらく、900℃で2時間にわたるか焼の間に生じる大きい酸化バリウム粒子による。大きい粒子は明ら

かに蓄積プロセスの動的特性を悪化させる。250℃以上の温度では、二酸化窒素と一酸化窒素との間の平衡が一酸化窒素の方向に移動する。従って、良好な蓄積効率は、より高い温度では、触媒により発生される二酸化窒素が双方の酸化窒素の間の平衡から蓄積成分との反応により迅速に除去される場合にのみ得ることができる。しかしながら、大きい酸化バリウム粒子はこの仕事をすることはできない。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】蓄積効率を測定するための酸化窒素蓄積体の前及び後のNO<sub>x</sub>濃度を示すグラフ

【図2】例1の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図3】比較例1の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図4】比較例2の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図5】比較例3の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

20 【図6】比較例4の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図7】例2の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図8】例4の蓄積触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図9】例5の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図10】例10の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図11】例12の蓄積触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

30 【図12】例13の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図13】例14の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図14】例15の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

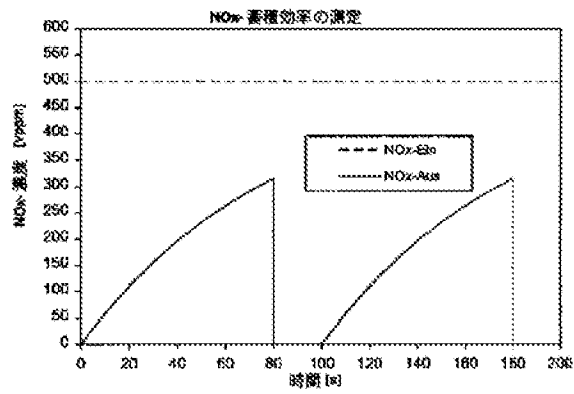
【図15】例16の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図16】例18の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

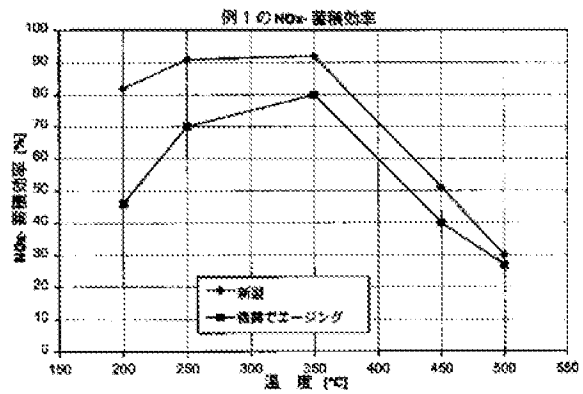
40 【図17】例19の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

【図18】比較例5の触媒の酸化窒素蓄積効率を示すグラフ

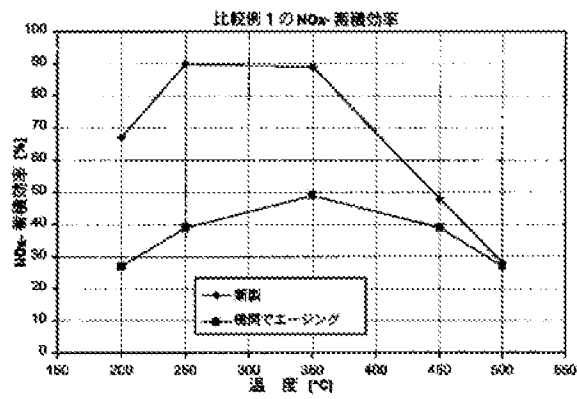
【図1】



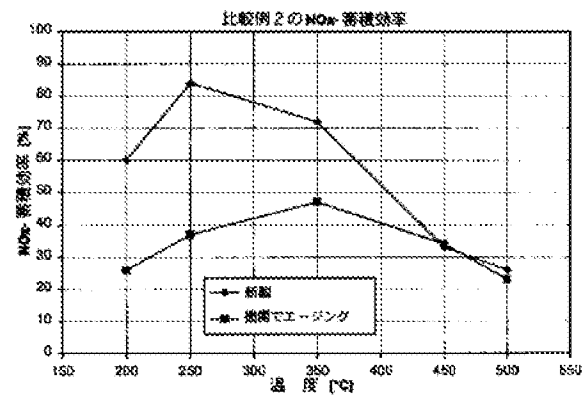
【図2】



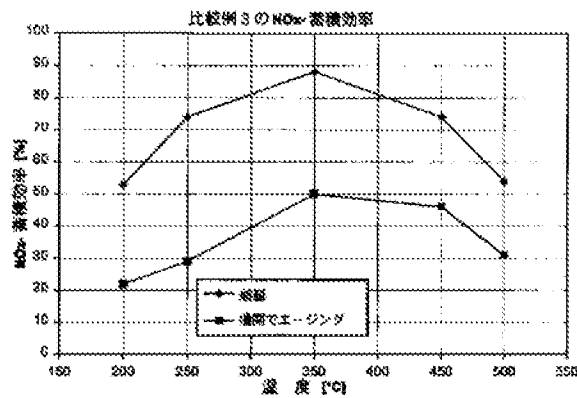
【図3】



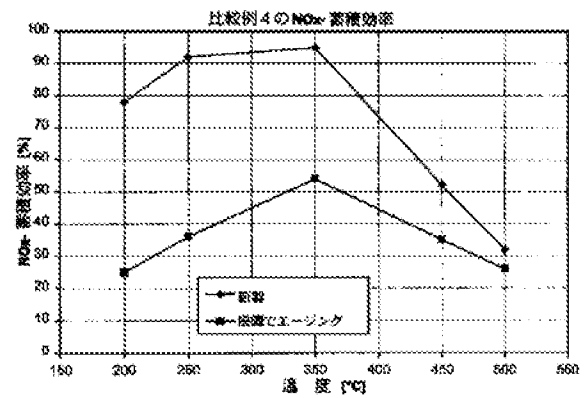
【図4】



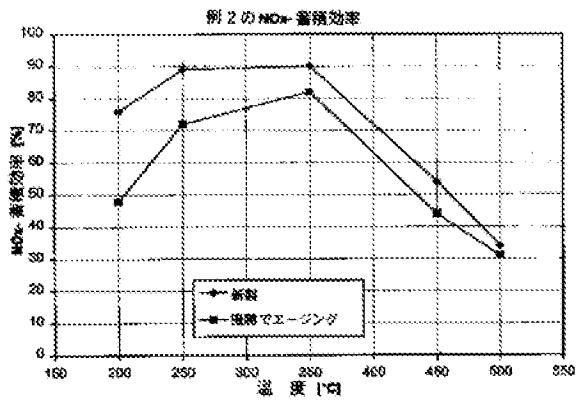
【図5】



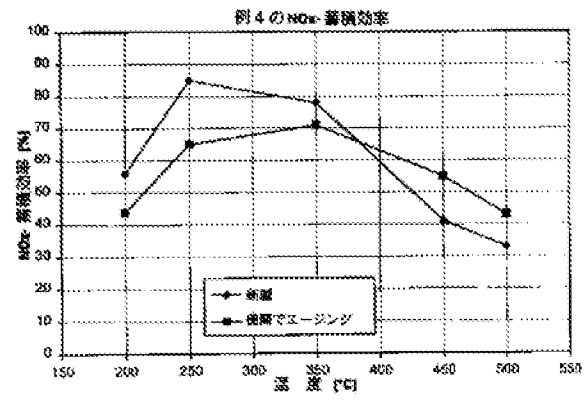
【図6】



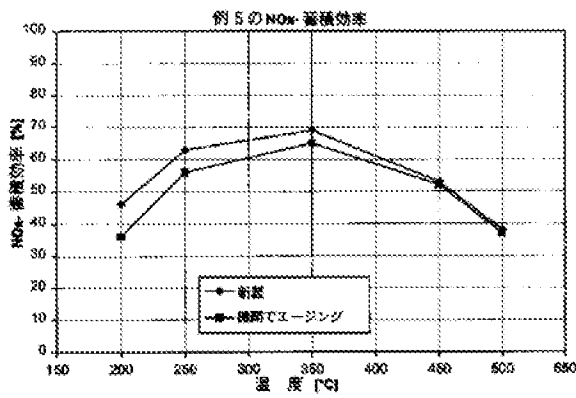
【図7】



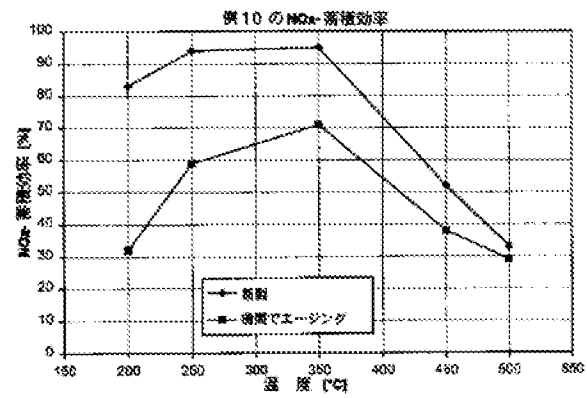
【図8】



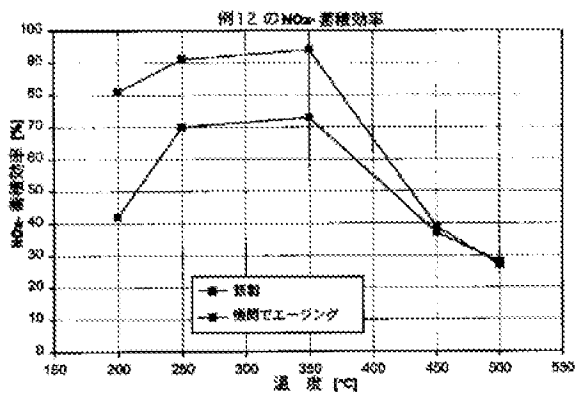
【図9】



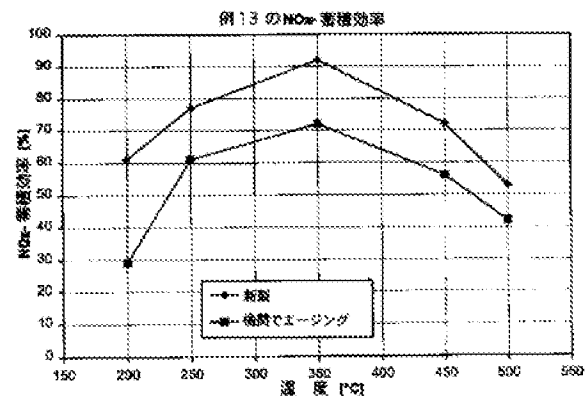
【図10】



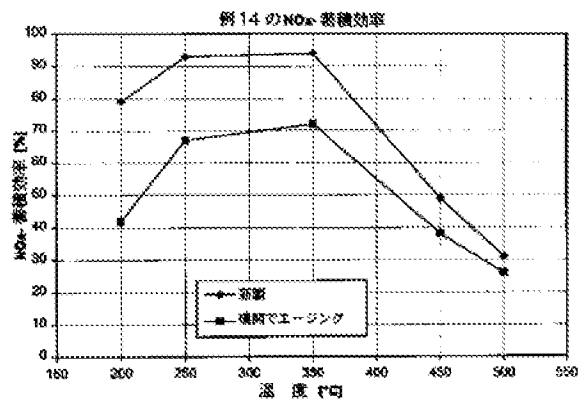
【図11】



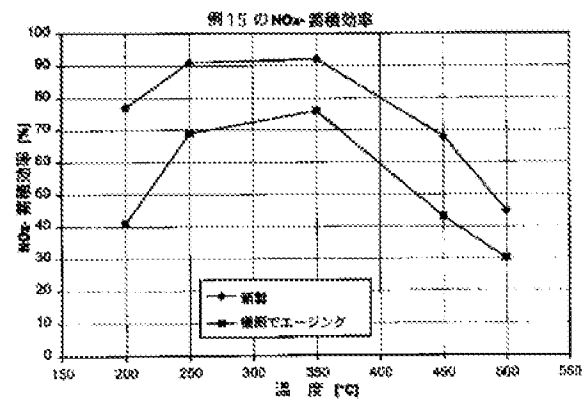
【図12】



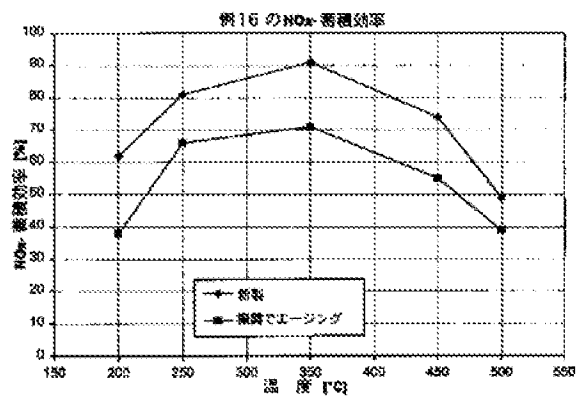
【図13】



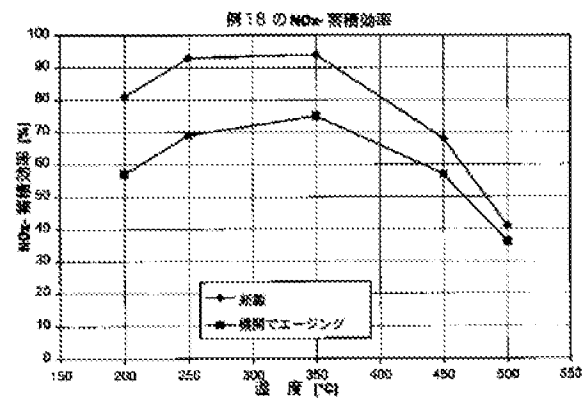
【図14】



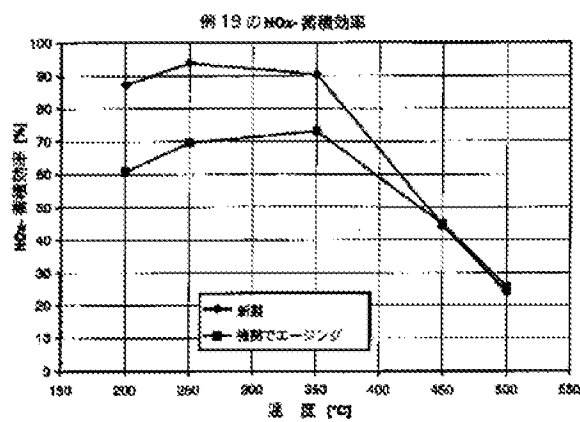
【図15】



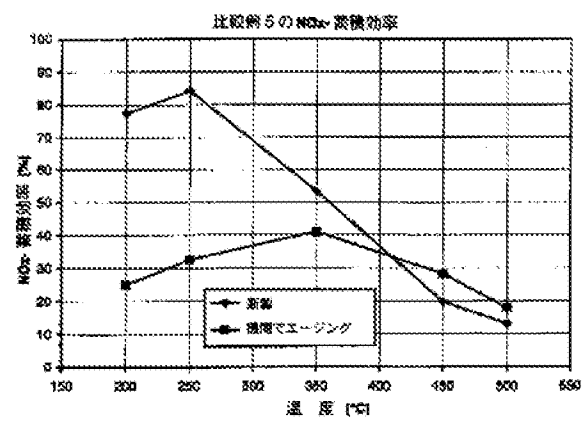
【図16】



【図17】



【図18】





フロントページの続き

(72)発明者 ウルリッヒ ゲーベル  
ドイツ連邦共和国 ハタースハイム シュ  
ールシュトラッセ 17

(72)発明者 ローター ムスマン  
ドイツ連邦共和国 オフエンバッハ ルー  
トヴィッヒシュトラッセ 11  
(72)発明者 ライナー ドメスレ  
ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ラネン  
ベルクリング 56